

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-217343

(43)Date of publication of application : 31.07.2003

(51)Int.Cl.	H01B 1/06
	C08G 65/40
	C08G 75/23
	C08J 5/22
	H01B 13/00
	H01M 8/02
	H01M 8/10

(21)Application number : 2002-015987

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 24.01.2002

(72)Inventor : KITAMURA KOTA
TAKASE SATOSHI
SAKAGUCHI YOSHIMITSU
NAGAHARA SHIGENORI
HAMAMOTO SHIRO
NAKAO JUNKO

(54) THERMAL CROSSLINKABLE POLYMER SOLID ELECTROLYTE, POLYMER SOLID ELECTROLYTE FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer solid electrolyte film and a manufacturing method therefor in which not only excellent ion conductivity is exhibited but also durability such as a swelling-resistant property is simultaneously excellent and it can be preferably used for a proton exchange film of a fuel cell or the like.

SOLUTION: After a photo-crosslinkable polymer electrolyte having one or more ionic group and photo-crosslinkable group in the molecule respectively is molded into a film, the thermal crosslinkable group is subjected to crosslinking reaction by a heat treatment to obtain the polymer solid electrolyte film. It is possible that the crosslinking reaction is uniformly carried out even to the inside of the film and the ion conductivity is not reduced by the crosslinking reaction. The polymer solid electrolyte film having excellent ion conductivity and durability can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Translation of scope of claims

Japan Laid-open Patent Application No. 2003-217343

[Scope of Claims]

[Claim 1]

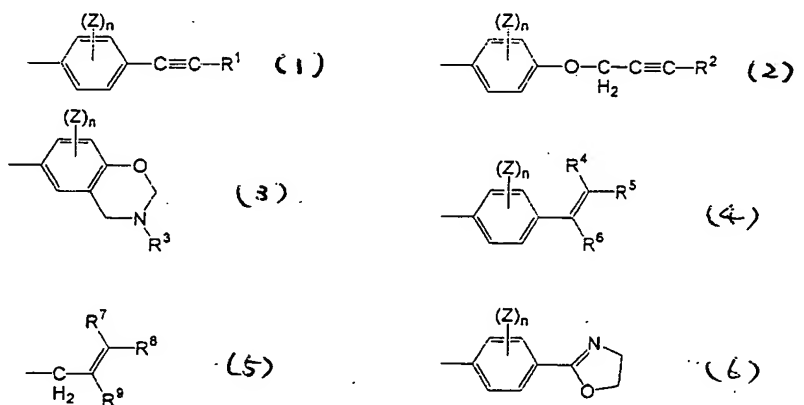
A polymer solid electrolyte which comprises having one or more each ionic group and heat-crosslinkable group in molecule.

[Claim 2]

The polymer solid electrolyte according to claim 1 wherein the ionic group is a sulfonic acid group or a phosphonic acid group.

[Claim 3]

The polymer solid electrolyte according to claim 1 or 2 wherein the heat-crosslinkable group is either one of the group represented by formula (1) to (6).



(In the formulas, R^1 - R^9 represent hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, phenyl group, an aromatic group having 6-20 carbon atoms or a halogen atom, Z represents hydrogen atom, a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, a halogen atom, nitro group, $-SO_3X$ group (X represents H or mono-valent metallic ion) and n represents an integer of 1 to 4.)

[Claim 4]

The polymer solid electrolyte according to any one of claims

1 to 3 wherein the main chain of the polymer is a polyether sulfone or a polyether ketone.

[Claim 5]

A polymer electrolyte obtained by crosslinking a polymer composition containing, solely or as one component, the polymer solid electrolyte defined in either one of claims 1 to 4.

[Claim 6]

A process for producing a polymer solid electrolyte membrane which comprises obtaining cross-linked polymer solid electrolyte membrane by heat treating a membrane formed from the polymer composition containing, solely or as one component, the polymer solid electrolyte defined in any one of claims 1 to 5.

[Claim 7]

The polymer solid electrolyte membrane produced by the process according to claim 6.

[Claim 8]

A fuel cell using the polymer solid electrolyte according to any one of claims 1 to 5 and 7.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-217343

(P 2003-217343A)

(43) 公開日 平成15年7月31日 (2003. 7. 31)

(51) Int. Cl. 7		識別記号		F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 B	1/06			H 0 1 B	1/06	A	4F071
C 0 8 G	65/40			C 0 8 G	65/40		4J005
	75/23				75/23		4J030
C 0 8 J	5/22	C E Z		C 0 8 J	5/22	C E Z	5G301
H 0 1 B	13/00			H 0 1 B	13/00	Z	5H026
		審査請求	未請求	請求項の数 8	OL	(全 9 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-15987 (P2002-15987)	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成14年1月24日 (2002. 1. 24)	(72) 発明者	北村 幸太 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績 株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	高瀬 敏 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績 株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	坂口 佳充 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績 株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱架橋性高分子固体電解質、高分子固体電解質膜及びその製造方法

(57) 【要約】

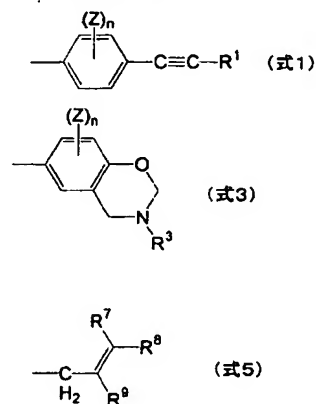
【課題】 優れたイオン伝導性を示すだけでなく、同時に耐膨潤性などの耐久性にも優れ、燃料電池などのプロトン交換膜にも好適に使用することができる高分子固体電解質膜及びその製造方法の提供。

【解決手段】 分子中に、イオン性基と、熱架橋性基とをそれぞれ1個以上有している熱架橋性高分子電解質を、膜に成形した後に、熱処理によって熱架橋性基を架橋反応させて、高分子固体電解質膜を得る。膜内部まで均一に架橋反応することが可能であり、架橋反応によるイオン伝導性の低下もなく、イオン伝導性と耐久性に優れた高分子固体電解質膜を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子中にイオン性基と、熱架橋性基とをそれぞれ 1 個以上有していることを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項 2】 イオン性基がスルホン酸基又はホスホン酸基であることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子固*



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$ は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、フェニル基、炭素数 6～20 の芳香族基、ハロゲンのいずれかを、Z は水素原子、炭素数 1～10 の炭化水素基、ハロゲン、ニトロ基、 $-\text{SO}_3\text{X}$ 基 {X は H あるいは 1 価の金属イオンを表す。} のいずれかを、n は 1～4 の整数を表す。)

【請求項 4】 ポリマー主鎖がポリエーテルスルホン又はポリエーテルケトンであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の高分子固体電解質を単独又は一成分として含むポリマー組成物を架橋して得ることを特徴とするポリマー電解質。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の高分子固体電解質を単独又は一成分として含むポリマー組成物から形成された膜を熱処理して架橋高分子固体電解質膜を得ることを特徴とする高分子固体電解質膜の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の方法で製造された高分子固体電解質膜。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 5 及び請求項 7 のいずれかに記載の高分子固体電解質を用いたことを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐久性及びイオン伝導性に優れた熱架橋性高分子固体電解質、高分子固体電解質膜及びその製造方法に関するものである。

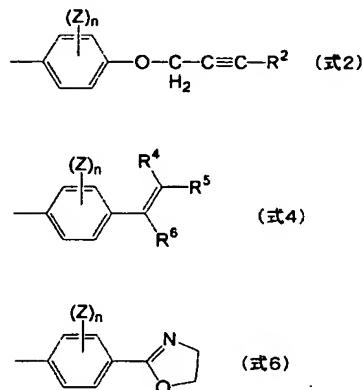
【0002】

【従来の技術】 液体電解質のかわりに高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例として、水電解槽や燃料電池を挙げることができる。これらに用いられる高分子膜は、カチオン交換膜として高いブ

* 体電解質。

【請求項 3】 熱架橋性基が下記一般式 (1)～(6) で表される群より選ばれる基のいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至 2 のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【化 1】



ロトン伝導率を有すると共に化学的、熱的、電気化学的及び力学的に十分安定なものでなくてはならない。このため、長期にわたり使用できるものとして、主に米デュポン社製の「ナフィオン (登録商標)」を代表例とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしながら、100℃を越える条件で運転しようすると、膜の含水率が急激に落ちる他、膜の軟化も顕著となる。このため、メタノールを燃料とする燃料電池においては、膜内のメタノール透過による性能低下が起こり、十分な性能を発揮することはできない。また、現在主に検討されている水素を燃料として 80℃付近で運転する燃料電池においても、膜のコストが高すぎるのが燃料電池技術の確立の障害として指摘されている。

【0003】 パーフルオロカーボンスルホン酸膜に代わる電解質膜として、ポリエーテルエーテルケトンやポリエーテルスルホン、ポリスルホンなどのポリマーにスルホン酸基などイオン性基を導入した、いわゆる炭化水素系高分子固体電解質が近年盛んに検討されている。しかしながら、炭化水素系高分子固体電解質はパーフルオロカーボンスルホン酸に比べて水和・膨潤しやすく、高湿度下での耐久性に問題があった。

【0004】 膨潤を抑制する方策の一つとして、塩基性ポリマーとの混合が行なわれている。これは、高分子固体電解質中のスルホン酸基を、塩基性ポリマーによって架橋することで膨潤を抑制しようとするものである。例えば、スルホン酸基を有するポリエーテルスルホンやスルホン酸基を有するポリエーテルエーテルケトン (酸性ポリマー) と、ポリベンズイミダゾール (塩基性ポリマー) との混合物 (国際公開特許公報 W099/54389 号公報) などが知られている。

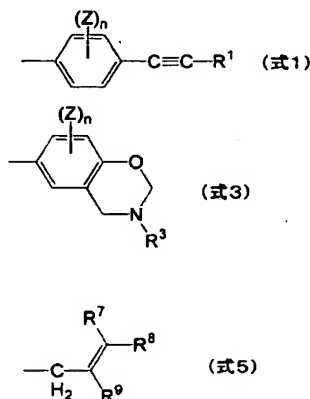
【0005】 また、特開平 6-93114 号公報、国際公開特許 W099/61141 号公報、特開 2001-

5 2 2 4 0 1 号公報に記載されているように、イオン性基であるスルホン酸基間を共有結合により架橋することで、膨潤を抑制することも行なわれている。

【0006】上記の方法はいずれも膨潤は抑制できるものの、イオン性基が架橋反応によりイオン性を示さなくなるため、イオン伝導性が低下するという問題点があった。

【0007】架橋構造を有する高分子固体電解質としてスチレン/ジビニルベンゼン共重合体のスルホン化物は、初期の固体高分子形燃料電池に使用されたことで良く知られている。この高分子固体電解質は、ポリマー骨格そのものの耐久性に乏しく燃料電池として満足な性質を示さなかった。特開平 2-248434 号公報、特開平 2-245035 号公報には、ルイス酸を触媒としてポリマー中のクロロメチル基を架橋反応させて得られるイオン交換体が記載されている。しかしながら架橋反応に触媒が必要である。よって、ポリマーと触媒を混合して成形体を得る場合には触媒の残留が、ポリマー成形体を触媒で処理する場合には内部で架橋反応が起こりにくくことが、それぞれ問題であった。

【0008】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$ は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、フェニル基、炭素数 6～20 の芳香族基、ハロゲンのいずれかを、Z は水素原子、炭素数 1～10 の炭化水素基、ハロゲン、ニトロ基、 $-\text{SO}_3\text{X}$ 基 {X は H あるいは 1 価の金属イオンを表す。} のいずれかを、n は 1～4 の整数を表す。)

(4) ポリマー主鎖がポリエーテルスルホン又はポリエーテルケトンであることを特徴とする (1)～(3) のいずれかに記載の高分子固体電解質、(5) (1)～(4) のいずれかに記載の高分子固体電解質を単独又は一成分として含むポリマー組成物を架橋して得ることを特徴とするポリマー電解質、(6) (1)～(4) のいずれかに記載の高分子固体電解質を単独又は一成分として含むポリマー組成物から形成された膜を熱処理して架橋高分子固体電解質膜を得ることを特徴とする高分子固体電解質膜の製造方法、(7) (6) に記載の方法で製造された高分子固体電解質膜、(8) (1)～

10

20

*

*【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、燃料電池などのプロトン交換膜に好適な、イオン伝導性及び耐久性に優れた、熱架橋性高分子固体電解質、架橋高分子固体電解質膜及びその製造方法を提供することである。

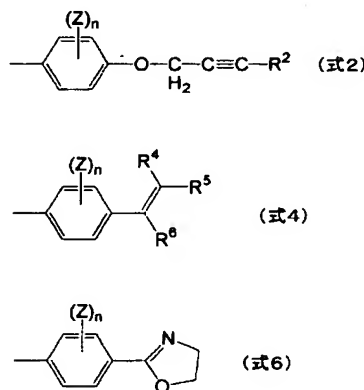
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、熱架橋性基とイオン性基を有する高分子固体電解質を用いることで上記目的を達成できることを見出した。

【0010】すなわち本発明は、(1) 分子中にイオン性基と、熱架橋性基とをそれぞれ 1 個以上有していることを特徴とする高分子固体電解質、(2) イオン性基がスルホン酸基又はホスホン酸基であることを特徴とする (1) に記載の高分子固体電解質、(3) 熱架橋性基が下記一般式 (1)～(6) で表される群より選ばれる基のいずれかであることを特徴とする (2) に記載の高分子固体電解質、

【0011】

【化 2】



(5) 及び (7) のいずれかに記載の高分子固体電解質を用いたことを特徴とする燃料電池である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。本発明における熱架橋性高分子固体電解質は、ポリマー分子中に少なくとも 1 個以上の熱架橋性基及びイオン性基を有していることが必要である。ポリマーの数平均分子量は 1000～1,000,000 の間であることが好ましく、5,000～500,000 の間であることが物性と加工性のバランスが取れるため好ましい。

【0013】イオン性基はスルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、カルボン酸基などのイオンに解離することのできる基を表す。より好ましくはスルホン酸基又はホスホン酸基である。スルホン酸基はイオン伝導性が高く、ホスホン酸基は高温でもイオン伝導性を示すため、それぞれ好ましい。ポリマー中のイオン性基の量は、

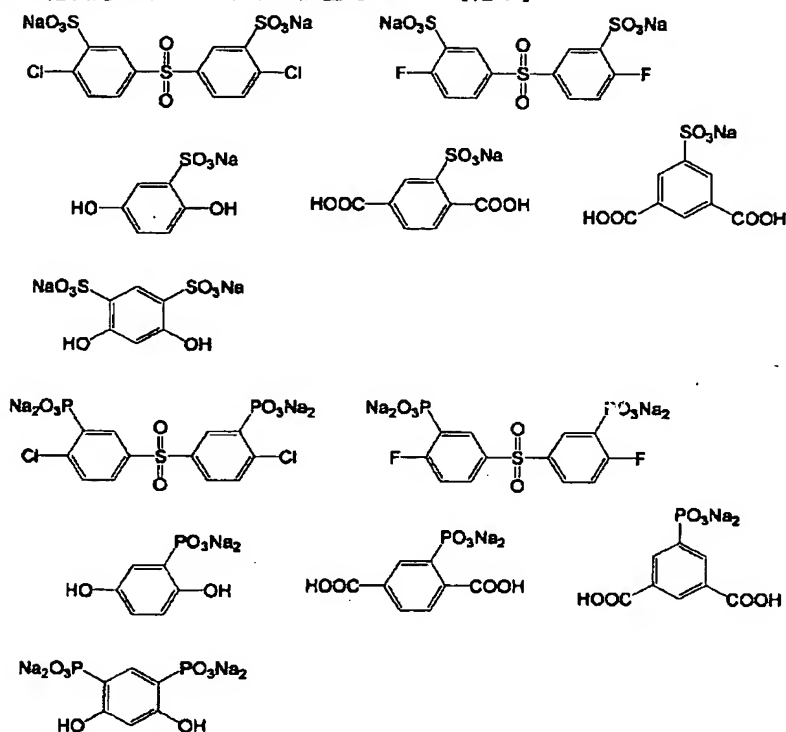
50

0.1~5.0 mmol/gであることが好ましく、
1.0~3.0 mmol/gであることがより好まし
い。ポリマー中には、イオン性基を有するモノマーの共
重合やポリマーのスルホン化反応によってイオン性基を*

*導入することができる。イオン性基を有するモノマーと
しては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0014】

【化3】



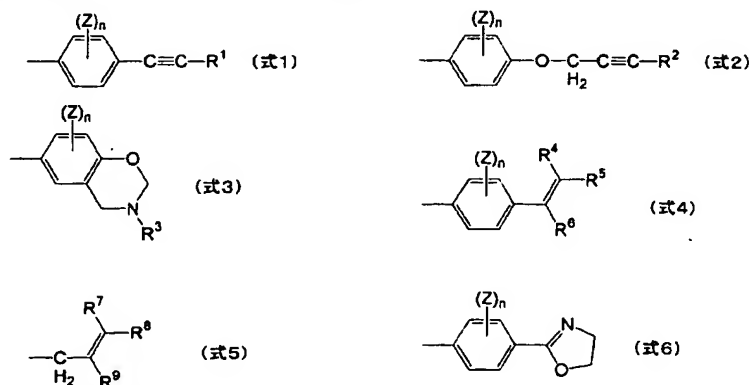
【0015】また、無水硫酸、無水硫酸の錯体、発煙硫酸、濃硫酸、クロロスルホン酸などのスルホン化剤を用いてポリマーにスルホン酸基を導入することもできる。ポリマーをスルホン化剤に対して不活性な溶媒に溶解した状態でスルホン化剤を反応させる方法や、ポリマーを適当な溶媒で膨潤させた状態でスルホン化剤を反応させる方法、ポリマーを直接スルホン化剤と反応させる方法、などの方法によってスルホン化反応を行なうことができる。スルホン化剤はそのまま用いてもよいし、適当な溶媒に溶解、分散した状態で用いることもできる。反応温度は-100~100℃の間で行なうことができる。また、スルホン化反応を受けやすいユニットとスル※

※ホン化反応を受けにくいユニットの共重合体構造としたり、反応温度、反応時間などのスルホン化条件を変えることによりポリマー中に導入するスルホン酸基量をコントロールすることができる。

【0016】熱架橋性基としては、エチレン基、エチニル基などの多重結合や、ベンゾオキサジン基、オキサゾール基などを挙げることができる。これらはメチル基、フェニル基などの置換基を有していてもよい。より好ましくは下記のような基を挙げることができる。

【0017】

【化4】



(式中、R¹~R⁹は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、フェニル基、炭素数6~20の芳香族基、ハロゲ

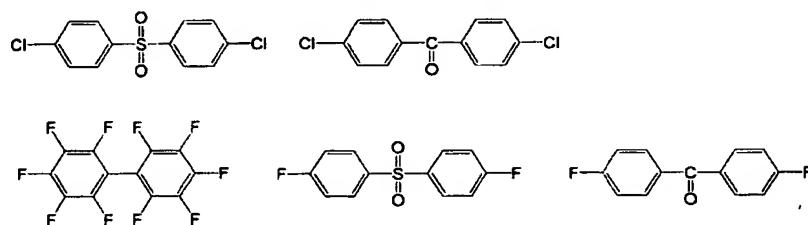
ンのいずれかを、Zは水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、ハロゲン、ニトロ基、-SO₃X基〔XはHあ

るいは1価の金属イオンを表す。)のいずれかを、nは1~4の整数を表す。)

【0018】これらの基は、ポリマー中の側鎖や末端基として存在することができる。ポリマー中の熱架橋性基の量は、1~1,000mmol/kgであることが好ましく、5~500mmol/kgであることがさらに好ましい。またポリマーの末端基として存在することが好ましい。熱架橋性基は、熱架橋性基を有する化合物を、共重合モノマーや末端停止剤として反応させることでポリマーに導入することができる。

【0019】ポリマーの主鎖は公知の任意のポリマーを用いることができる。ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリスルフィド、ポリフェニレン、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズチアゾール、ポリケトン、ポリスルホンなどが耐久性に優れるため好ましい。中でも、合成の容易さからポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトンが好ましい。

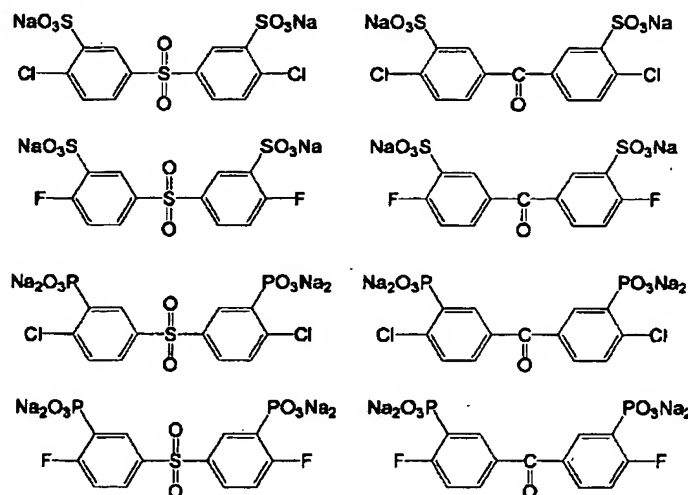
【0020】ポリエーテルスルホンやポリエーテルケトンは、電子吸引性基を有する芳香族ジハロゲン化合物と、ビスフェノール化合物を縮合することで得られる。縮合反応は公知の方法で行なうことができる。例えば有*



【0022】ポリマーにイオン性基を導入する目的で下記の化合物も使用することができる。

※【化6】

※30



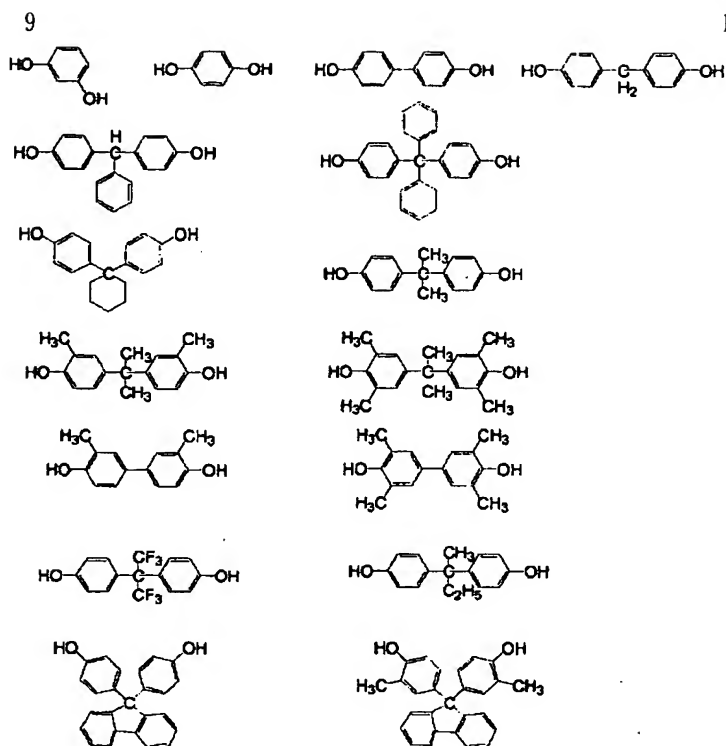
【0023】ビスフェノール化合物の例としては下記の化合物を挙げることができる。

【化7】

*機溶媒中で塩基の存在下加熱することで縮合できる。有機溶媒としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒を挙げることができる。中でもN-メチル-2-ピロリドンが好ましい。塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどが挙げられる。中でも炭酸カリウムが好ましい。ビスフェノール化合物と塩基との反応で生成する水は、トルエンやベンゼンとの共沸で除くことができる。共沸脱水は100~150℃で行なうことが好ましい。脱水が完了後、縮合反応を行なうことができる。縮合反応は120~300℃で行なうことができる。反応は窒素、アルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。反応終了後、溶液を水、アセトンなどポリマーが不溶の溶媒に投入することで再沈させることができる。再沈したポリマーは、公知の方法で精製することができる。

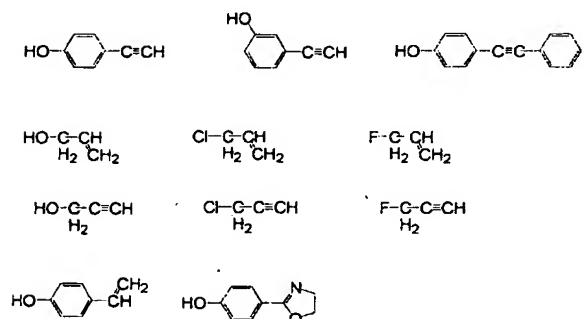
【0021】芳香族ジハロゲン化合物の例としては下記の化合物を挙げることができる。

【化5】



【0024】ポリマーに熱架橋性基を導入するための化合物としては下記に示すような化合物を挙げることができる。

【化8】

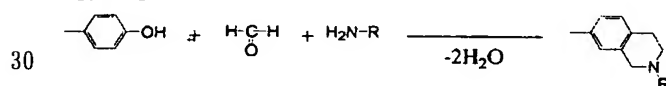


【0025】これらの化合物は、最初から原料として系

に加えていてもよいし、縮合反応がある程度進んだ段階で加えてもよい。

【0026】一般式3で表される熱架橋性基は、下記のようにフェノール性水酸基末端のポリマーにホルムアルデヒド及びアミンを反応させることで得ることができる。

【化9】



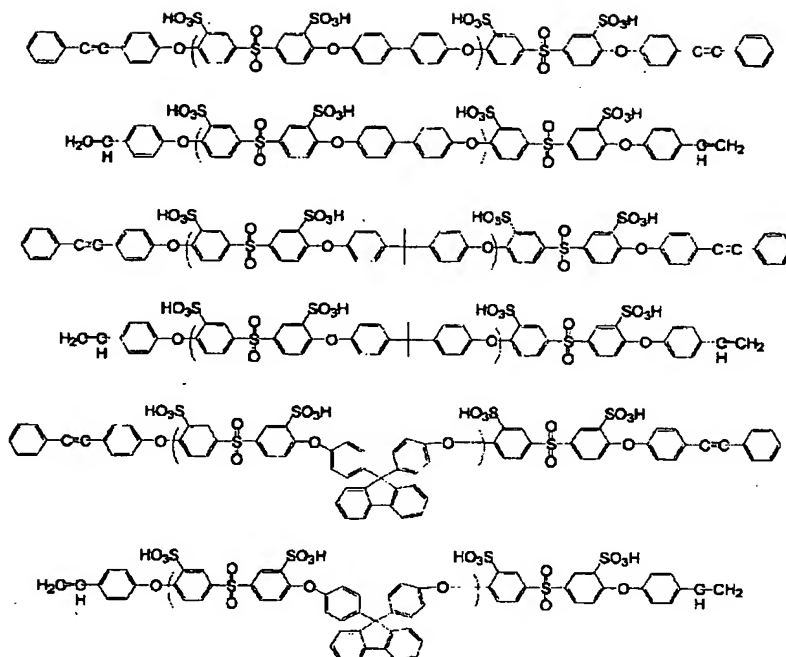
(式中、R～Rは水素原子、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、炭素数6～20の芳香族基を表す)

【0027】本発明の熱架橋性高分子固体電解質の例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【化10】

11

12



【0028】本発明の熱架橋性高分子固体電解質は、熱処理によって架橋することができる。熱処理は窒素、アルゴンなどの不活性ガス中で行なうことが好ましい。熱処理の温度は、100～400℃の範囲で行なうことができる。熱処理時間は、1秒～100時間の間で行なうことができる。場合に応じて、アゾ系重合開始剤、過酸化系重合開始剤など公知の任意の重合開始剤を添加してもよい。熱架橋をする際、本発明の高分子電解質そのものを熱処理して架橋体構造とすることもできるが、他の非架橋性ポリマーとの組成物としてから熱架橋することもできる。その際、非架橋性ポリマーは本発明の架橋性ポリマーと同様にイオン性基を分子鎖中に含有するものでもイオン性基を含有しないものでもよい。非架橋性ポリマーの基本構造としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6, 10、ナイロン12等のポリアミド類、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸エステル類、ポリメチルアクリレート、ポリアクリル酸エステル類等のアクリレート系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂、ジエン系ポリマーを含む各種ポリオレフィン、ポリウレタン系樹脂、酢酸セルロース、エチルセルロースなどのセルロース系樹脂、ポリアリレート、アラミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリベンズイミダゾール、ポリアミドイミド等の芳香族系ポリマーなど、特に制限はない。

【0029】本発明の熱架橋性高分子固体電解質は、膜

に成形した後で架橋することで優れた高分子固体電解質膜となる。膜への成形は、キャスト、熔融成形など任意の方法で行なうことができるが、溶液からのキャストで作製することが好ましい。溶媒には、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミドなど非プロトン性極性溶媒を用いることができる。溶液の濃度は1～50wt%であることが好ましい。溶液をガラス板上に流延し、溶媒を乾燥させることで膜を得ることができる。膜の厚みは、1～500μmが好ましく、5～100μmがより好ましい。必要に応じて、シリカなどの無機化合物や、他のポリマーなどを混合してもよい。イオン性基が塩になっている場合には、膜に成形した後、酸で処理することで酸型に変換することができる。その場合、架橋反応が終了した後で酸変換することが好ましい。膜を熱処理する場合には、収縮などを防ぐため、適当な治具に固定して加熱することが好ましい。この場合も、本発明の高分子電解質そのものの成形体を熱処理して架橋体構造とすることもできるが、上述のような他の非架橋性ポリマーとの組成物成形体としてから熱架橋することもできる。

【0030】本発明の高分子固体電解質膜は、水電解や燃料電池のプロトン交換膜として使用することができる。また、電極に触媒を接合する際のバインダーとして、本発明の高分子固体電解質を用いることができる。

【0031】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。各種測定は以下のようにして行なった。

【0032】(膜の厚み測定) 膜の厚みは膜厚計 (PEAKOCK DIGITAL GAUGE D-10/

OZAKI MFG. CO., LTD)を用いて測定した。サンプル中のランダムな3点の厚みを測定し、それらを平均したものを膜の厚みとした。

【0033】(イオン伝導性測定) 自作測定用プローブ(ポリテトラフルオロエチレン製)上で短冊状膜試料の表面に白金線(直径:0.2mm)を押しあて、80℃95%RHの恒温・恒湿オープン(株)ナガノ科学機械製作所、LH-20-01)中に試料を保持し、白金線間の10KHzにおける交流インピーダンスをSOLARTRON社1250FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離と抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

導電率 $[S/cm] = 1 / \text{膜幅} [cm] \times \text{膜厚} [cm] \times \text{抵抗極間勾配} [\Omega/cm]$

【0034】(ポリマー対数粘度) ポリマー濃度0.25g/dlのN-メチル-2-ピロリドン溶液について、オストワルド粘度計を用いて30℃で測定した。

【0035】(耐水性試験) ポリマー電解質膜50mgを5mlのイオン交換水と共にガラスアンプル中に封入した。アンプルは105℃で3日間加熱した。冷却後アンプルを開封し、1G2のガラスフィルターで固形物を濾取した。フィルターは80℃で一晩減圧乾燥し、濾過前後の重量から、固形分の重量を求め、重量減少率を求めた。

重量減少率 $[\%] = \text{残留物重量} [mg] / 50 \times 100$

【0036】(イオン性基の定量) ポリマー電解質膜100mgを0.01NのNaOH水溶液50mlに浸漬し、25℃で一晩攪拌した。その後、0.05NのHCl水溶液中で中和滴定した。中和滴定には、平沼産業株式会社製電位差滴定装置COMTITE-980を用いた。イオン性基量は下記式で求められる。

イオン性基含有量 $[meq/g] = (10 - \text{滴定量} [ml]) / 2$

【0037】(実施例1) 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ソーダ2.948g (6.0mmol)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン1.149g (4.0mmol)、ピフェノール1.825g (9.8mmol)、炭酸カリウム1.589g (11.5mmol)、N-メチル-2-ピロリドン17ml、トルエン3mlを窒素導入管、攪拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた100ml枝付きフラスコに入れ、オイルバス中で攪拌しつつ窒素気流下で加熱した。トルエンとの共沸による脱水を140℃で行なった後、トルエンを全て留去した。その後200℃に昇温し、15時間加熱した。反応溶液を140℃まで冷却してから、4-エチニルフェノール0.024g (0.2mmol)とトルエン3mlを加え、さらに2時間攪拌した。その後、室温まで冷却した

溶液を500mlの純水に注ぎポリマーを再沈させた。濾過したポリマーは50℃で減圧乾燥した。ポリマーの対数粘度は0.62dl/gだった。得られたポリマー0.4gを1.6gのジメチルアセトアミドに溶解した溶液を、0.02cmの厚みでガラス板上にキャストし、70℃で3日間減圧乾燥した。ガラス板から膜を剥離した後、金属製の枠に固定し、窒素雰囲気下200℃で1時間処理した。その後、膜を80℃の1mol/L硫酸で1時間処理してスルホン酸基を酸型に変換し、さらに酸が検出できなくなるまで水で洗浄した。洗浄した膜は風乾したところ、厚み0.0035cmの透明な膜が得られた。膜のイオン性基濃度は2.1meq/gだった。耐水性試験での重量減少率は0%、イオン伝導性は0.32S/cmであり、良好な耐久性とイオン伝導性を示した。

【0038】(比較例1) 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ソーダ2.948g (6.0mmol)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン1.149g (4.0mmol)、ピフェノール1.862g (10.0mmol)、炭酸カリウム1.589g (11.5mmol)、N-メチル-2-ピロリドン17ml、トルエン3mlを窒素導入管、攪拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた100ml枝付きフラスコに入れ、オイルバス中で攪拌しつつ窒素気流下で加熱した。トルエンとの共沸による脱水を140℃で行なった後、トルエンを全て留去した。その後200℃に昇温し、15時間加熱した。室温まで冷却した溶液を500mlの純水に注ぎポリマーを再沈させた。濾過したポリマーは50℃で減圧乾燥した。ポリマーの対数粘度は0.82dl/gだった。得られたポリマー0.4gを1.6gのジメチルアセトアミドに溶解した溶液を、0.02cmの厚みでガラス板上にキャストし、70℃で3日間減圧乾燥した。その後、膜を80℃の1mol/L硫酸で1時間処理してスルホン酸基を酸型に変換し、さらに酸が検出できなくなるまで水で洗浄した。洗浄した膜は風乾したところ、厚み0.0032cmの透明な膜が得られた。膜のイオン性基濃度は2.1meq/gだった。耐水性試験では膜が溶解してしまい固形分が回収できなかった。イオン伝導性は0.25S/cmだった。

【0039】(比較例2) 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ソーダ0.983g (2.0mmol)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン2.297g (8.0mmol)、ピフェノール1.862g (10.0mmol)、炭酸カリウム1.589g (11.5mmol)、N-メチル-2-ピロリドン17ml、トルエン3mlを窒素導入管、攪拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた100ml枝付きフラスコに入れ、オイルバス中で攪拌しつつ窒素気流下で加熱した。トルエンとの共沸による

脱水を140℃で行なった後、トルエンを全て留去した。その後200℃に昇温し、15時間加熱した。室温まで冷却した溶液を500mlの純水に注ぎポリマーを再沈させた。濾過したポリマーは50℃で減圧乾燥した。ポリマーの対数粘度は0.84dl/gだった。得られたポリマー0.4gを1.6gのジメチルアセトアミドに溶解した溶液を、0.02cmの厚みでガラス板上にキャストし、70℃で3日間減圧乾燥した。その後、膜を80℃の1mol/L硫酸で1時間処理してスルホン酸基を酸型に変換し、さらに酸が検出できなくな*10

*るまで水で洗浄した。洗浄した膜は風乾したところ、厚み0.0031cmの透明な膜が得られた。膜のイオン性基濃度は0.7meq/gだった。耐水性試験での重量減少率は0%だった。イオン伝導性は0.05S/cmと低かった。

【0040】

【発明の効果】本発明の熱架橋性高分子固体電解質により、耐久性とイオン伝導性に優れる高分子固体電解質膜を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

H01M 8/02
8/10

F I

H01M 8/02
8/10

テマコード (参考)

P

(72) 発明者 永原 重徳

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 濱本 史朗

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中尾 淳子

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Fターム (参考) 4F071 AA51 AA64 AH02 FA11 FC01
4J005 AA24 BD00 BD05 BD06 BD07
4J030 BA09 BA42 BB66 BD01 BD09
BD10 BG23
5G301 CA30 CD01
5H026 AA06 AA08 CX05